

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭58-156084

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
D 06 N 3/14  
B 32 B 27/04  
27/12  
27/40

識別記号  
1 0 1

庁内整理番号  
7180-4F  
6921-4F  
6921-4F  
6921-4F

⑬ 公開 昭和58年(1983)9月16日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ シート状物

⑮ 特 願 昭57-37975  
⑯ 出 願 昭57(1932)3月12日  
⑰ 発 明 者 田中 稔  
岐阜県安八郡神戸町大字安次90  
0-1 東レ株式会社岐阜工場内  
⑱ 発 明 者 安藤 克則

⑲ 発 明 者

岐阜県安八郡神戸町大字安次90  
0-1 東レ株式会社岐阜工場内  
井沢 政夫  
岐阜県安八郡神戸町大字安次90  
0-1 東レ株式会社岐阜工場内  
⑳ 出 願 人 東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目  
2番地

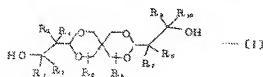
明 細 書

発明の名称

シート状物

2. 背景技術の範囲

樹脂シート状(1)分子量が500以上の高分子  
レオール、(2)有機ポリイソシアネート、及び(3)  
[1]で示される化合物が含まれてなる熱伸張  
剤、(4)反応させてなるポリウレタン弾性体が含  
量及び/または比率調整されてなるシート状物。



(G) 式中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub> は、水素原子、O、~ の  
フルオール基、C<sub>17</sub>~C<sub>22</sub> のアルキル基、O、~  
C<sub>17</sub> のアリール基からなる群から選ばれる置  
換基であつて、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、  
R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub> はそれぞれ O、~ の置  
換基形成していてもよい。

3. 発明の詳細を説明

本発明は、風合、反撥弾性等の諸性質に優れ、  
しかもこれらの性質が染色、アイロンかけ、ブ  
レス等の熱処理を施しても損われないシート状  
物に關する。

繊維素とポリウレタン弾性体の組み合わせに  
よるシート状物はこれまで種々提案されてお  
り、特に人工皮革用途のすぐれた素材として、注目  
されてきた。人工皮革、とりわけスエード調人  
工皮革は、その需要を立派外観とすぐれた染色  
性による高品位、触感、イージーケア性、多  
色性と染色堅牢度、耐熱性、加工性の良き等  
の増長を持ち、天然品とは一風ことなつた優れ  
た衣料用素材として、広く好評を博している。

しかし、スエード調人工皮革としては上記特  
長に加えて、しなやかさと適度な反撥弾性、強  
力及び高次加工の容易性等の高度を要求がなさ  
れている。これらの要求を満足するポリウレ  
タン弾性体の面からも種々の検討がなされてい  
るが、いまだこれらの要求をすべて満足するよ



2, 945, 048 (1944) 等に既に公知であるが、本発明の樹皮繊維シートとの組み合わせや、シート状物としては全く記載や示唆はなく、またかかるシート状物の熱的安定性、反発弾性、及び場合の保湿度が向上する効果は予想もできないところである。

[illegible]

- 73 -

油によつて得られる極度のビニレットを含むもの  
 ポリビニルアルコール類である。好ましいものは有機  
 ジェンシニアート類。さらに好ましいのは芳香  
 族有機ジェンシニアートやフェノール族有機ジェン  
 シニアート類である。ジェニノ酸の酸度、反腐蝕  
 性、着色性、難燃性、耐熱性に好ましくは、メチレン  
 ジェンシニアート、ジフェニルメタン、4-  
 ジェンシニアート、ジフェニルメチルメタ  
 ジール、4-ジェニノジニアート、ナフチレンジ  
 インジニアートまたはそれらの混合物である。

一定以上の強度、適度な反発弾性及び充分な耐熱性と耐酸色性のあるシート状物を得る為には、異分子ジオールに対して該有機ジイソシアネートを1アールモル当量、より好ましくは1.1アールモル当量用いることが必要である。

実験では、標準長測として式(1)で示される化合物が用いられるが、 $R_1 \sim R_{10}$  が水素原子、 $O_1 \sim O_{12}$  のアルキル基。特に水素原子、 $O_1 \sim O_{12}$  のフェニル基から選ばれた化合物が好ましい。

コール等あるいはこれらの混合物が使用出来る。

本発明に使用される有機ポリイソシアネートとしては、フェニレンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート、ジフェニルメタン...  
4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタ  
ルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ナフタ  
レンジイソシアネート、ジフェニルジイソシア  
ネート、エチレンジイソシアネート、チトラメ  
チレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイ  
ソシアネート、リレンジイソシアネート、イソ  
ホレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメ  
タン-4,4'-ジイソシアネート、ジシクロヘ  
キシルジメチルメタン-4,4'-ジイソシアネ  
ート、キシリレンジイソシアネート等およびそ  
れらの混合物よりなる有機ジイソシアネート、  
さらにまたこれらの有機ジイソシアネートとポ  
リヒドロキシ化合物との反応生成物、有機ジイ  
ソシアネートの三量化によつて得られる線な  
りシアネート重合体のポリイソシアネート、ま  
たはドイン特許明細書第1101394号の方

{ 8 }

[illegible]

特開昭58-156884(4)

(5.5) ウンデカン-5, 9-ジエタノール、  
2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ  
[5.5] ウンデカン-5, 9-ジエタノール等  
が好ましく、特に 2, 4, 8, 10-テトラオキ  
サスピロ [5.5] ウンデカン-5, 9-ジエ  
タノール及び/または  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta'$ -トトラ  
メチル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピ  
ロ [5.5] ウンデカン-5, 9-ジエタノール等  
が好ましい。より好ましくは、 $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta'$ -  
トトラメチル-2, 4, 8, 10-テトラオ  
キサ [5.5] ウンデカン-5, 9-ジエタノ  
ールである。

もちろんその他の2個や3個のヒドロキシル  
基及び/またはアミノ基を有する鎖伸長剤を併  
用してもよい。また所望の重合度を調節する為  
に、他のアミノ基及び/または水酸基を有する一  
価鎖伸長化合物が使用できる。

本発明のポリウレタンの溶解剤としてはポリウ  
レタンを溶解しかつインシアネート基と反応し

ないものであれば特に限定されない。好ましく  
はジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミ  
ド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホ  
スファミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジ  
メチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、ジ  
オキサン等及び又はこれらの混合物である。

本発明のポリウレタン塑性体は、一般に行な  
われているごとく、高分子ジオール、有機ポリ  
イソシアネート及び鎖伸長剤、必要に応じて寒  
凍停止剤を一度に加え反応させる事により得ら  
れる。また高分子ジオールと有機ポリイソシア  
ネートをあらかじめ反応させていわゆるプレポリ  
マーを合成し、しかる後に鎖伸長剤で伸長する  
いわゆるプレポリマー法を用いてもさしつかえ  
ない。

本発明のポリウレタンを合成する際、反応速  
度を促進する為に、例えば S. L. Reegen and  
K. C. Frisch, "Advances in Urethane Science  
and Technology," 1, (1971) Technomic,  
Pub. Co. Inc., に記載されている様なトリュ

(11)

クレンジアミン等の3級アミンやジラクリルジ  
ブタジエン等の有機金属化合物を添加して  
も、もちろんさしつかえない。

もちろん上記方法に準じて、プレポリマーを  
製造し、必要に応じて適当な乳化剤を用いて水  
溶液中で前述の鎖伸長剤で鎖伸長を行ない、  
ポリウレタンの次品はマルジョンを合成し、合  
成に用いる方法に採用される。機械的性質等に  
対して上記形成型ポリウレタンには及ばないが、  
特に凍べる如いシート状物を作製する上で有利  
である。

本発明のポリウレタン塑性体の溶液に、既に  
知られているがごとく、種々の乳化防止剤や紫  
外線吸収剤等の耐劣剤、有機や無機の顔料、カ  
ーボンブラック、硬化剤、発熱調節剤等の  
添加剤を加えてもよい。

本発明における繊維シートとしては、不織布  
繊維、織物、縞物あるいは、これらの複合体などがあ  
る。豆粒状のもつてもよい。繊維シートを構成す  
る繊維の群間に併て固定されない。すなわち、

(12)

合成繊維、再生繊維、天然繊維などのいずれも運  
用しうるが、ポリアミド、ポリエステルなどの  
合成繊維が好ましい。

繊維の線度は、特に限定されないが、15デ  
ニール以下、好ましくは3デニール以下、よ  
り好ましくは2デニール以下であれば、シート状  
物の場合、柔軟性が向上する。

これらの繊維は、束状を形成しても、一本一  
本バラバラに存在していてもよい。

本発明では、繊維繊維からなる繊維シートを  
適用するのが好ましいが、その繊維繊維は、例  
えば、~~混合繊維~~、混合紡糸繊維等の繊維繊維発  
生繊維から一成分を除去するか、機械的作用で  
各成分を剥離して得る方法、スーパードロー等  
の手段で直接無紡織を得る方法等により製造  
する。

本発明のシート状物は、繊維シートに、本発  
明のポリウレタンを溶解または分散した液を含  
浸または塗布あるいは含浸および塗布し、湿式  
乾燥または乾式固化する方法等を得られる。

(13)

—540—

(14)



特開特許58-156084(6)

用は30℃以上で溶解し、ポリビニルアルコールを除去してシート状物を得た。得られたシートを厚さ1.5mmにスライズして、サンドブラストで表面をバフがけした。バフ後のシートの厚みは0.85mmとした。このシートを高圧高圧水洗浄染色機にて、カカロンポリエステルレイアウト(分散染料)250.0w.f.の染液で15分間の條件で染色を行なった。得られた染色シートをブラッシングして見当密長は0.26mm/gの非発明の立毛シート状物とした。

実施例2～5、及び比較例1～5、も表1記載のポリウレタン組成を用いて合成したポリウレタン弾性体を用いた他は、実施例1と同様にシート状物を作製した。

得られたポリウレタン弾性体の軟化点及びシート状物の性状を表1に記載する。

表1に記載の実施例のごとく、本発明に使用される特定のスピログリコールで伸長したポリウレタン弾性体は、例えば従来用いられている

代表的な伸縮率である30%を用いて伸長したポリウレタン弾性体と比較して軟化点が高い。さらに該ポリウレタン弾性体を用いてえられる本発明のシート状物は、強度、柔軟性を備え(20%モジュラス)柔軟性及び風合を有する上、アイロン処理による、てかりや風合硬化が少なく、またプレス処理による厚み減少や風合の硬化が少なく、またバブリング(表面の小さな凹凸)の発生がなく初期の優れた表面品位が高次加工により殆ど影響を受けず持続するという特長を有することが明らかである。一方従来の伸縮率を用いたグリコール伸長系ポリウレタンに於て、軟化点を高くする為一益に採用されているがごとく、高分子ジオールの分子量を小さくしたり、有機ジソシアートに対するモル比を小さくしたポリウレタン弾性体は比較例2及び4から明らかなごとく初期の風合が硬く柔軟性に劣しいという欠点を有している。

(19)

(20)

表1 ポリウレタン及びシート状物の性状

試料名	ポリウレタンの組成			ポリウレタンの軟化点 (℃)	シート状物の性状										アイロン処理後				プレス処理後			
	ジオール	イソシアート	硬化剤		物理的性質										機械的性質				物理的性質			
	(g/100g)	(g/100g)	(g/100g)		厚さ (mm)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	伸縮率 (%)	20%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	風合 (g/100g)	てかり (%)	風合 (%)	風合 (%)	風合 (%)	厚さ (mm)	弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	風合 (g/100g)	てかり (%)	厚さ (mm)	弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	風合 (g/100g)	てかり (%)
実施例1	PTMG (100)	MDI (100)	0	5	1.25	0.85	9.2	7.8	2.5	58	○	○	○	0.85	1.15	6.2	1	○	0.85	1.15	6.2	1
実施例2	PTMG (100)	MDI (100)	0	5	1.09	0.85	8.6	7.6	2.5	57	○	○	×	0.85	1.15	7.5	×	○	0.85	1.15	7.5	×
実施例3	PTMG (100)	MDI (100)	0	4.5	1.56	0.85	9.1	7.1	2.7	70	△	△	○	0.85	1.15	7.0	×	△	0.85	1.15	7.0	×
実施例4	PTMG (100)	MDI (100)	0	5	1.53	0.86	8.0	7.0	2.5	60	○	△	○	0.85	1.15	6.0	○	○	0.85	1.15	6.0	○
実施例5	PTMG (100)	MDI (100)	0	5	1.04	0.84	7.9	7.1	2.4	60	○	△	△	0.85	1.15	7.5	△	△	0.85	1.15	7.5	△
実施例6	PTMG (100)	MDI (100)	0	4.5	1.47	0.87	8.0	6.6	3.0	75	△	△	○	0.85	1.15	8.8	×	×	0.85	1.15	8.8	×
比較例1	PTMG (100)	MDI (100)	0	5	1.59	0.83	7.9	7.5	2.1	57	○	○	○	0.85	1.15	6.8	○	○	0.85	1.15	6.8	○
比較例2	PTMG (100)	MDI (100)	0	4.5	1.68	0.85	7.8	7.9	2.1	57	○	○	△	0.85	1.15	7.7	△	△	0.85	1.15	7.7	△

特許出願人 東レ株式会社

## 特 許 出 願 書

昭和 57. 9. 1 日

特許庁 特許出願書 特許出願書

## 1. 特許の請求

昭和 57 年特許出願書 37975 号

## 2. 特許の名称

シート状物

## 3. 特許を請求する

特許の権利

住所 東京都中央区日本橋本町 2 丁目 2 番地

会社 株式会社

代表取締役

氏名 伊藤 雄 郎



## 4. 特許を請求する目的

目的

## 5. 特許により増加する発明の数

なし

## 6. 特許の概要

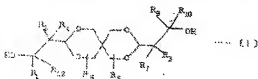
引続きの「特許請求の範囲」の欄および「特許の詳細を説明」の欄

## 7. 特許の内容

## 別 紙

## 特許請求の範囲

「特許シート状物」(1) 分子量が 500 以上の高分子、ポリマー、(2) 有機シリコン化合物、及び「特許シート状物」で形成される化合物が含まれてなる繊維状物、有膜シート状物、及び/または成形されてなるシート状物。



..... (1)

但し式中  $R_1 \sim R_{10}$  は、水素原子、 $C_1 \sim C_{12}$  のアルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$  のアラルキル基、 $C_4 \sim C_{12}$  のアリール基からなる群から選ばれた任意の基であつて、 $R_1$  と  $R_2$ 、 $R_3$  と  $R_4$ 、 $R_7$  と  $R_8$ 、及び/又は  $R_9$  と  $R_{10}$  はそれぞれ  $C_1 \sim C_{12}$  の群を形成していてもよい。

1

特許出願書 58-156888 (ア)

(1) 「特許請求の範囲」を別紙の如く補正する。

(2) 明細書第 4 頁：2 行および第 9 頁：8 行

「 $C_1 \sim C_{12}$ 」を「 $C_1 \sim C_{12}$ 」とする。

(3) 同第 9 頁 18 ~ 19 行の

「 $C_1 \sim C_{12}$  のアルキル基」を「メチル基、エチル基」とする。

(4) 同第 10 頁 4 行

「 $\beta, \beta'$  ジエチル」を「 $\beta, \beta'$  ジエチル」とする。

(5) 例第 1 頁 1 ~ 18 行

「一官能性」を「一官能性」とする。

(6) 同第 1 頁 1 行

「3, 4 デュール」を「3, 4 デュール」とする。

(7) 同第 1 頁 5 行

「0.5 mm」を「0.5 mm」とする。

(8) 同第 1 頁 1 行：比較例 6 のポリウレタン樹脂、有機シリコン化合物/高分子シオール

(モル比) の混合物

「4.5」を「3」とする。

- 2 -

Column 17, line 3 to column 19, line 17:

Furthermore, in the examples, the following abbreviations were used.

PTMG polytetramethylene oxyglycol

PCL polycaprolactone glycol

PEA polyethylene adipate diol

MDI diphenyl methane-4-4'-diisocyanate

EG ethylene glycol

SG  $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetramethyl-2,4,8,10-tetraoxa(5,5)undecane-3,9-diethanol

IPA isopropyl alcohol

DMF N,N-dimethyl formamide

#### Example 1

A non-woven sheet having an apparent density of 0.170 g/cm<sup>3</sup> was obtained by using an islands-in-sea type fiber having 16 islands/filament drawn by 2.3 times, of a fiber thickness 3.4 denier, a length 51 mm and a number of crimps 15 crimps/inch, consisting of polyethylene terephthalate 50 parts as the island component and polystyrene 50 parts as the sea component, through respective steps of a card, a cross-lapper and a needle-punching. Said non-woven sheet was impregnated with 20% aqueous solution of polyvinyl alcohol, and after dried, the polystyrene was dissolved by immersing it into perchloroethylene to obtain a non-woven sheet in which ultra-fine fiber bundles are entangled.

PTMG having a molecular weight of about 2000 (70 wt%) and MDI of 3 times molar equivalent were reacted to obtain a prepolymer, and then it was diluted to 60% with DMF, added thereto a mixed liquid containing SG and IPA in a molar ratio of 99 : 1 in an amount of 0.97 molar equivalent with respect to the residual isocyanate group and reacted at 30°C for 20 hours. Next, after diluted to 30% with DMF, it was reacted at 30°C for 8 hours. A dried film of said PU had a softening point of 132°C.

The above-mentioned non-woven sheet was immersed in 13% solution of said polyurethane elastomer in DMF and squeezed by a roll to remove excess

8 solution and then wet coagulated for one hour in water, and the polyvinyl alcohol  
was removed by raising the bath temperature to 80°C to obtain a sheet-like article.  
The obtained sheet-like article was sliced into 1.1 mm and its surface was  
subjected to a buffing with a sand paper. The thickness of the sheet after buffing  
10 was made to 0.15 mm. This sheet was dyed with a dyeing liquid of 2% o.w.f.  
Kayaon Polyester Gray NG (disperse dye) under a condition at 125°C for one hour  
by a liquid flowing type high temperature and high pressure dyeing machine. By  
subjecting the obtained dyed sheet by a brush finishing, a napped sheet of the  
present invention having an apparent density of 0.261 g/cm<sup>3</sup> was obtained.

10 In Examples 2, 3 and also in Comparative Examples 1 to 5, sheet-like  
articles were obtained in the same way as Example 1, except using polyurethane  
elastomers synthesized with polyurethane compositions described in Table 1.

Softening points of the obtained polyurethanes and characteristics of the  
sheet-like articles are described in Table 1.

Table 1. Characteristics of Polyurethanes and Sheet-like Articles

Composition of Polyurethane				Physical Characteristics of Sheet-like Product																			
				Initial Physical Characteristics														After Iron Treatment				After Press Treatment	
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)						
Example 1	PTMG (2000)	MDI	SG 5	155	0.85	9.2	76	2.5	59	○	○	○	○	○	0.15	62	○						
	PTMG (2000)	MDI	EG 3	109	0.83	8.6	76	2.3	57	○	○	×	△	0.32	73	×	△						
	PTMG (1000)	MDI	EG 4.5	138	0.85	9.1	71	2.7	70	△	△	○	×	0.18	70	×	△						
	PCL (2000)	MDI	SG 5	155	0.86	8.0	70	2.2	60	○	△	○	○	0.13	60	○	○						
Comp. Ex. 3	PCL (2000)	MDI	EG 5	106	0.86	7.9	71	2.4	60	○	△	△	△	0.35	75	△	△						
	PCL (1000)	MDI	EG 4.5	142	0.87	8.0	68	3.0	75	△	△	○	△	0.14	80	×	×						
Example 3	PTMG50/PEA50 (2000)	MDI	SG 3	139	0.83	7.9	75	2.1	57	○	○	○	○	0.13	60	○	○						
Comp. Ex. 5	PTMG50/PEA50 (2000)	MDI	EG 4.5	108	0.83	7.8	79	2.1	57	○	○	△	○	0.30	77	△	△						

(1) to (18) of the above table respectively means:

- (1) Polymer Diol (molecular weight)  
 (2) Chain Extender  
 (3) Softening Point of Polyurethane (°C)  
 (4) Strength, longitudinal (kg/cm)  
 (5) 20% Modulus, longitudinal (kg/cm)  
 (6) Hand  
 (7) Glossiness  
 (8) Thickness Decrease (mm)  
 (9) Hand  
 (10) Thickness  
 (11) Hand  
 (12) Thickness Decrease (mm)  
 (13) Hand  
 (14) Thickness  
 (15) Hand  
 (16) Thickness  
 (17) Hand  
 (18) Thickness

- (1) Organic Diisocyanate  
 (2) Organic Diisocyanate/Polymer Diol (molar ratio)  
 (3) Thickness (mm)  
 (4) Elongation, longitudinal (%)  
 (5) Flexibility, Clark (mm)  
 (6) Surface Appearance  
 (7) Hand  
 (8) Flexibility, Clark (mm)  
 (9) Surface Appearance  
 (10) Hand  
 (11) Flexibility, Clark (mm)  
 (12) Surface Appearance  
 (13) Hand  
 (14) Flexibility, Clark (mm)  
 (15) Surface Appearance  
 (16) Hand  
 (17) Flexibility, Clark (mm)  
 (18) Surface Appearance